

環境研究総合推進費 革新型研究開発(若手枠) ¹

課題番号:3RF-1903 (実施期間:2019~2021年度)

難分解性化合物の高度分解処理が可能な 再生型不均一系フェントン触媒システムの開発

(体系的番号:JPMEERF20193R03)

【重点課題】

主: ⑩ 廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に
資する研究・技術開発

副: ⑨ 3Rを推進する技術・社会システムの構築

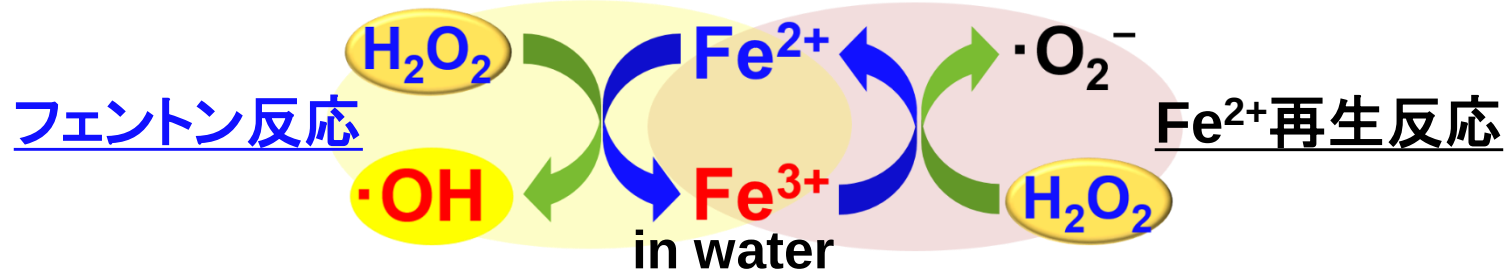
【行政要請研究テーマ(行政ニーズ)】

(3-2) ICT・AI技術の活用による産業廃棄物処理業におけるリユース・
リサイクルの促進・生産性向上等に資する技術開発に関する研究

関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科
研究代表者: 福 康二郎

【1. はじめに(研究背景等)】

産業用水・排水中の **難分解性有機化合物** 処理 (フェントン反応)



フェントンプロセスによる排水処理の問題点 ①～④

- ① 触媒の分離回収が困難 (均一系触媒: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)
- ② 鉄イオン安定化のため処理液は酸性 ($\text{pH} \leq 3$)
⇒ 耐酸性設備の導入が必須
- ③ フェントン性能が未だ低い
- ④ Fe^{3+} から Fe^{2+} への再生反応が起こりにくい
⇒ Fe^{3+} 由来の水酸化鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) スラッジが発生

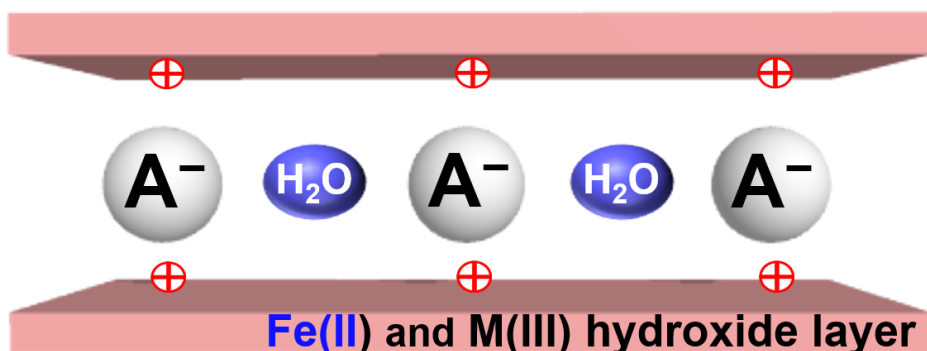
問題点を全て解決

排水処理設備とプロセスの簡素化および長寿命化
⇒ 再生型不均一系フェントン触媒システムを開発

【2. 研究開発目的】 問題点①～④ の改善策

問題点 ①・② の改善方針 (設備とプロセスの簡素化および長寿命化)

● Fe(II)型 層状複水酸化物 (Fe(II)-LDH) 触媒



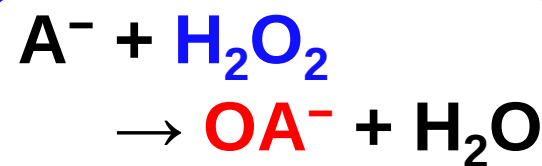
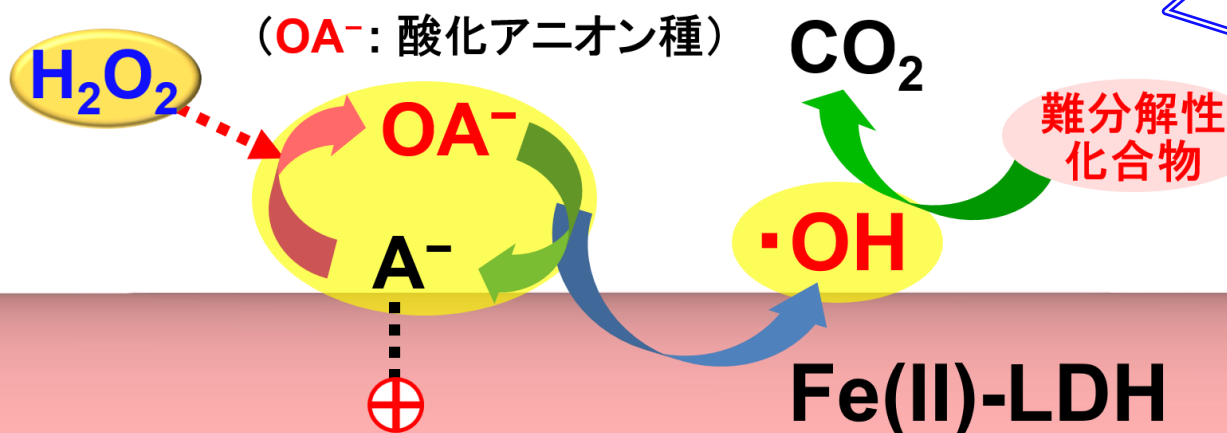
M(III): 3価の金属イオン A⁻: アニオン種

不均一系(固体)フェントン触媒

- ⇒ 構造内に“Fe²⁺”を固定化: Fe(II)
- ⇒ 産業廃棄物(スラッジ)の発生を抑制
- ⇒ 中性領域での利用が期待

問題点 ③ の改善方針 (分解性能の向上)

● アニオン補助Fe(II)-LDH 触媒



A ⁻	OA ⁻
SO ₄ ²⁻	SO ₅ ²⁻
HCO ₃ ⁻	HCO ₄ ⁻
CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COO ₂ ⁻

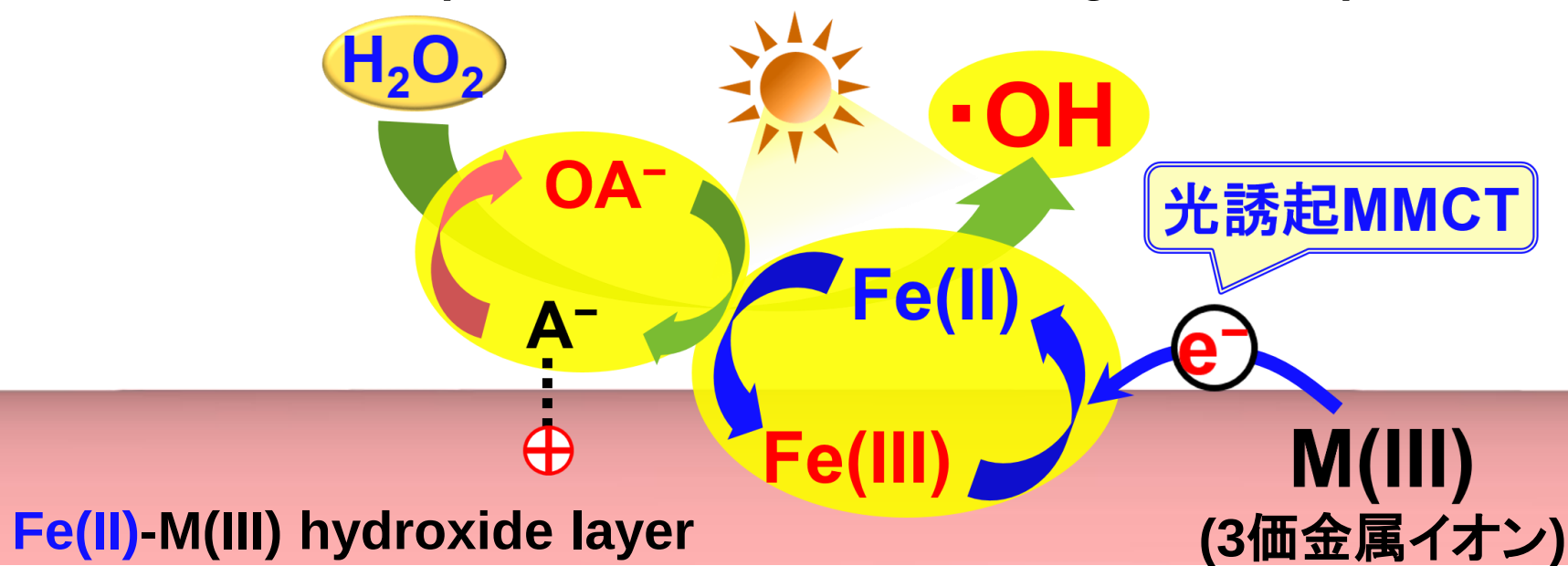
【2. 研究開発目的】 問題点①～④ の改善策

問題点 ④ の改善方針 (Fe(III) → Fe(II)への還元再生反応の促進)

● アニオン補助Fe(II)-LDH触媒の光触媒作用

光誘起“金属間電子遷移 (MMCT)”

(MMCT: Metal to Metal Charge Transfer)



Fe(II)-LDHの光触媒作用で“Fe(III)”から“Fe(II)”へ還元再生
光自己再生機能

【2. 研究開発目的】 問題点①～④ の改善策

問題点 ④ の改善方針 (Fe(III) → Fe(II)への還元再生反応の促進)

● 半導体光触媒とアニオン補助Fe(II)-LDH触媒の複合化

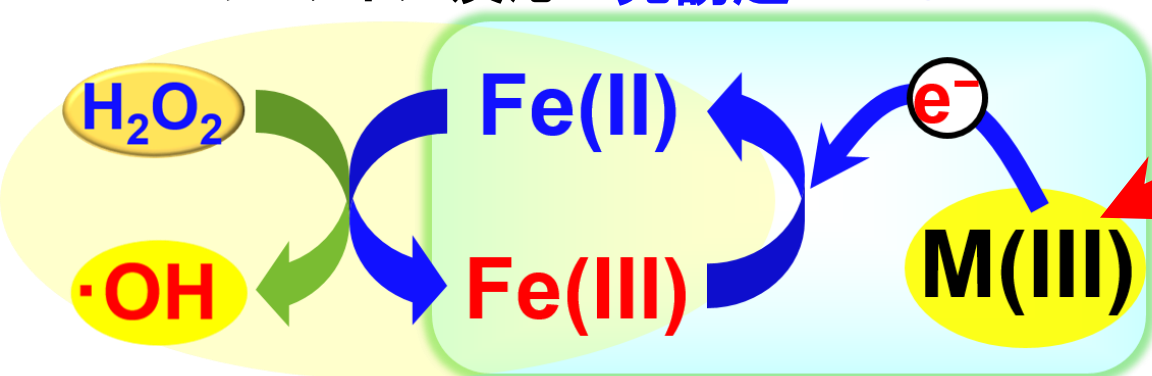
還元反応: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

A. Kudo, et al., Chem. Soc. Rev., 38, 253-278 (2009)

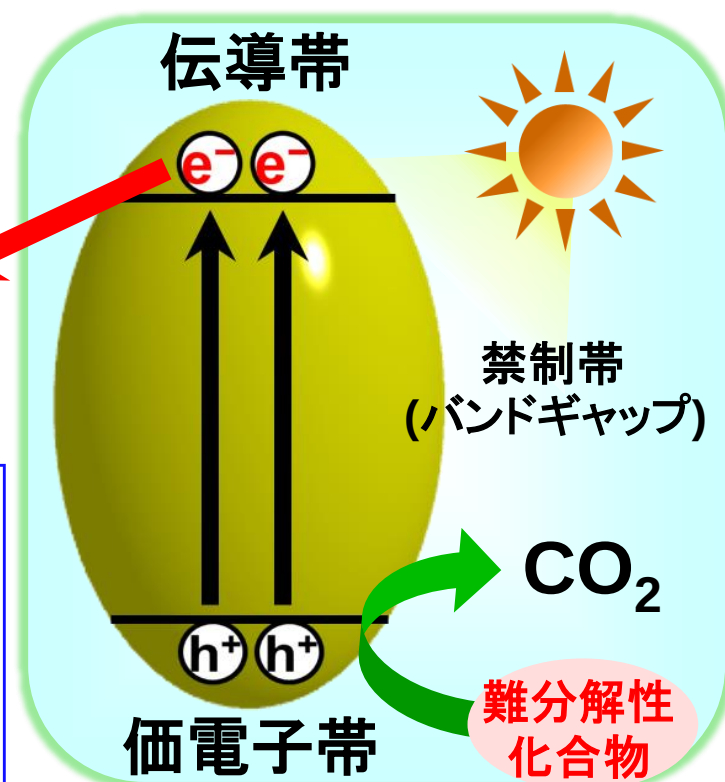


【Fe(II)-LDH】

フェントン反応 光誘起 MMCT



【半導体光触媒】

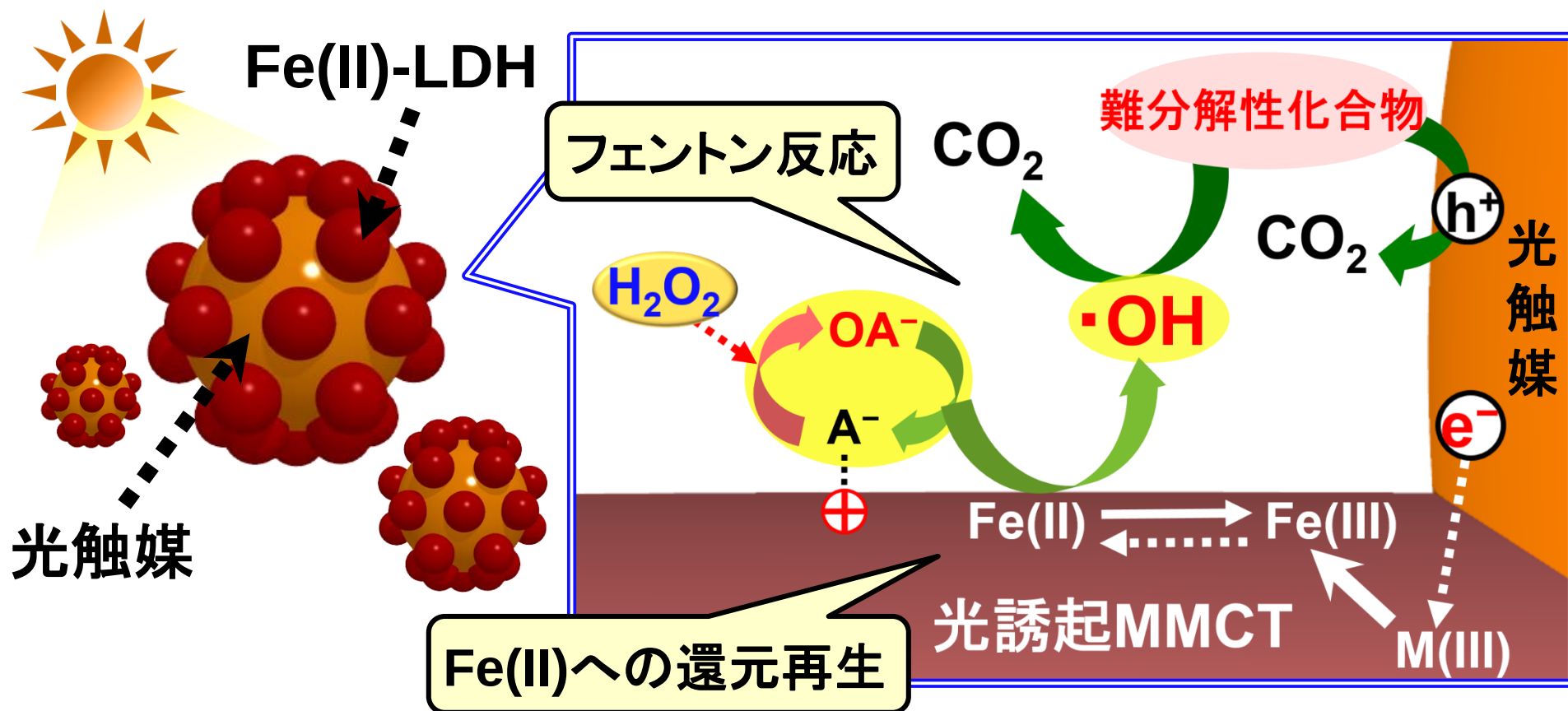


半導体光触媒上で発生する励起電子(e⁻)
⇒ 光自己再生機能のアシスト

半導体光触媒上で発生する正孔(h⁺)
⇒ 有機化合物の酸化に有効活用

アニオン補助 Fe(II)-LDH複合光触媒の開発

- Fe(II)型 層状複水酸化物 (Fe(II)-LDH) 触媒の開発
- アニオン補助Fe(II)-LDH 触媒の開発
- 光触媒作用を活用したFe(II)-LDH触媒の開発

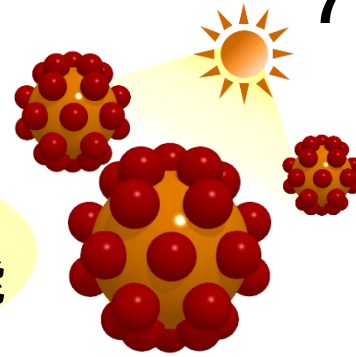


【3. 研究目標】

不均一系フェントン触媒

排水処理設備・プロセスの簡素化・長寿命化

産業廃棄物の発生を抑制 (スラッジ) 触媒の再生利用が可能



◆ 難分解性有機汚染物質の完全酸化分解

<1> 「Fe(II)-LDH」・「補助アニオン」・「光触媒」の決定

<2> 光照射下でのフェノールの完全酸化分解

CO₂への転化率（無機化効率）：100%

◆ 触媒の長寿命化

<3> バッチ系での連続反応：計30回で無機化効率の維持

<4> フェントン反応後のFe(II)/Fe(III)比 (XPS分析) の低下を抑制

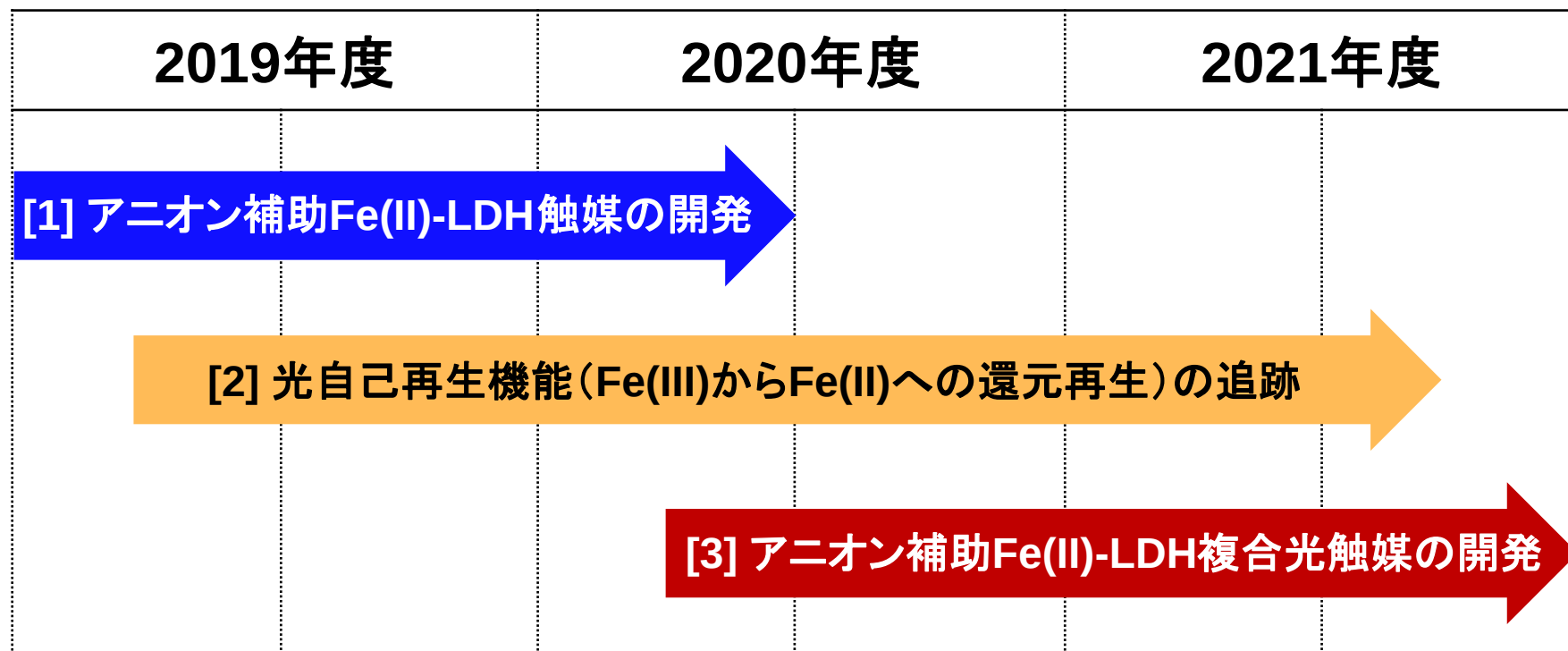
◆ フェントン反応のメカニズム

<5> 光照射下でのフェノールの酸化分解反応メカニズムの解明

【4. 研究開発内容】

アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒の開発

- [1] アニオン補助Fe(II)-LDH 触媒の開発
- [2] LDHの光触媒作用を利用するFe(III)からFe(II)への還元再生機能（光自己再生機能）の追跡
- [3] アニオン補助Fe(II)-LDH 複合光触媒の開発



【Fe(II)M(III)】

【M(II)Fe(III)】

【M(II)Al(III)】

M(II), M(III) : 2価, 3価の金属イオン (M(II) : M(III) = 2 : 1)

※ 水熱合成法で調製 (120°C, 24 h, 金属塩化物前駆体[Cl⁻型]) ※

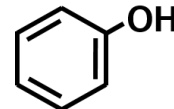
フenton触媒性能比較

触媒: 30 mg

酸化剤: H₂O₂ 600 μmol

溶媒: H₂O 20 mL

温度, 時間: 30°C, 60 min

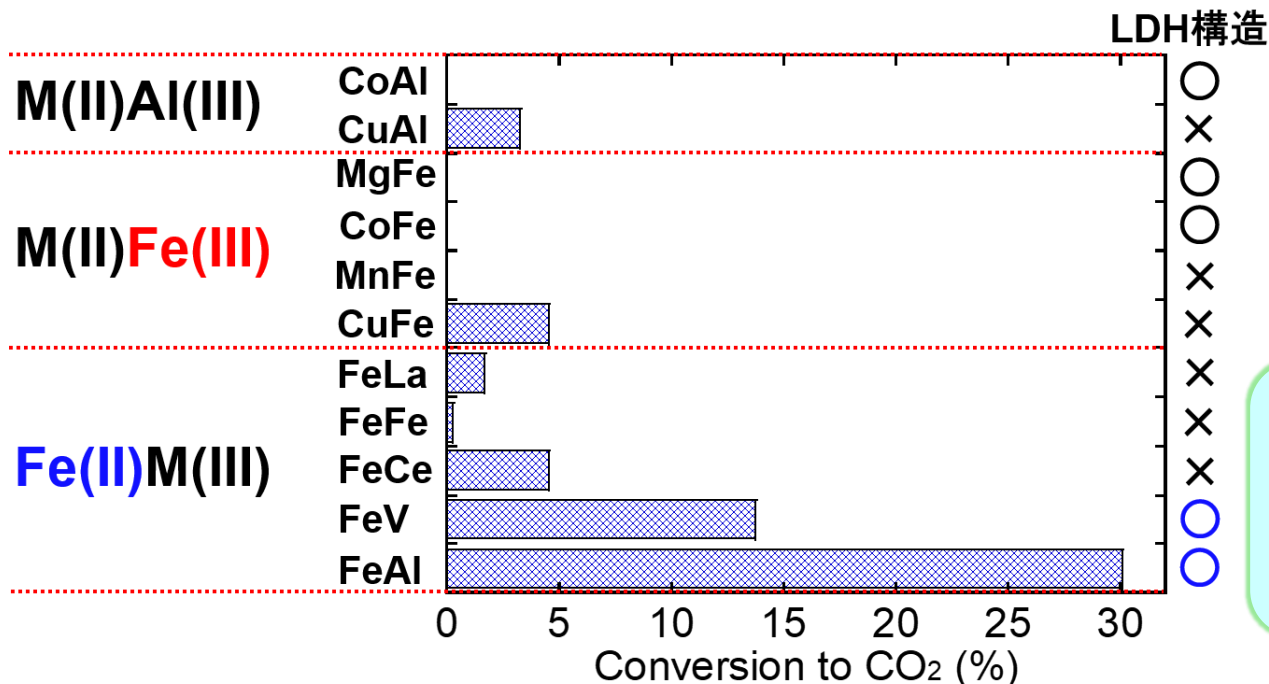
モデル基質: 
20 μmol

LDH構造

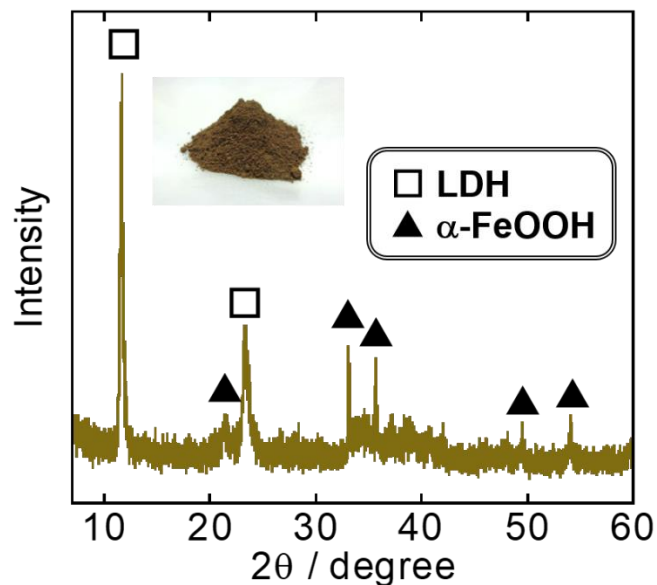
Conversion to CO₂ (%)

$$= \frac{\text{Generated CO}_2 / \mu\text{mol}}{6 \times \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} / 20 \mu\text{mol}} \times 100$$

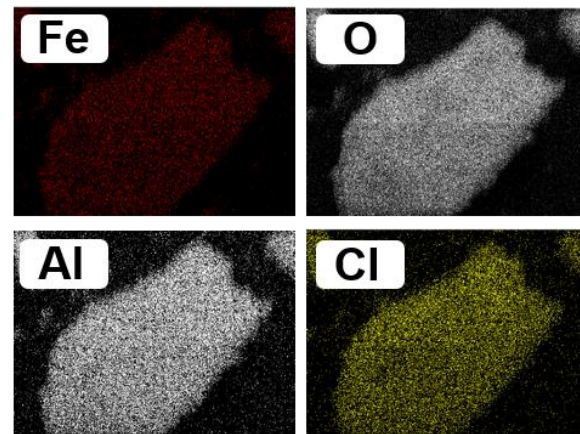
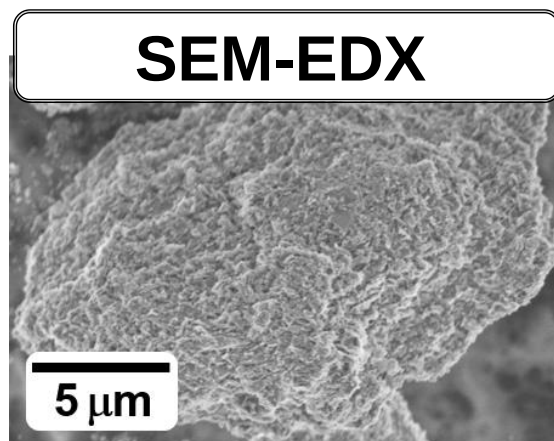
LDH中の“Fe(II)種”
高いフenton性能



FeAl-LDH触媒のフェントン性能とアニオン補助効果 10

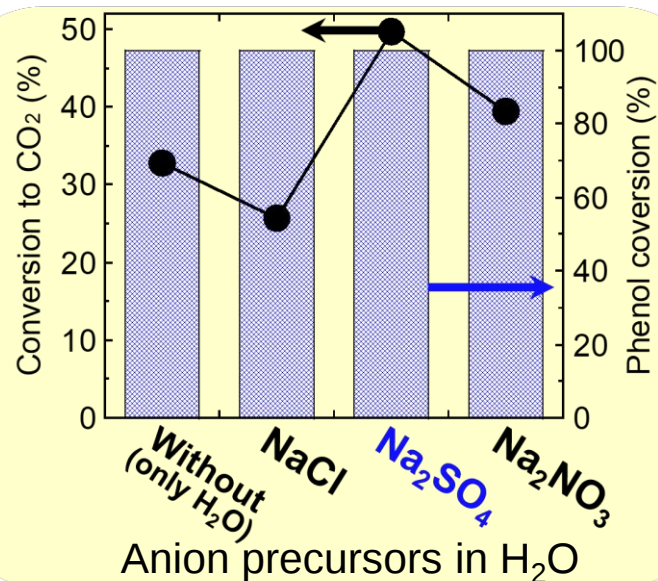
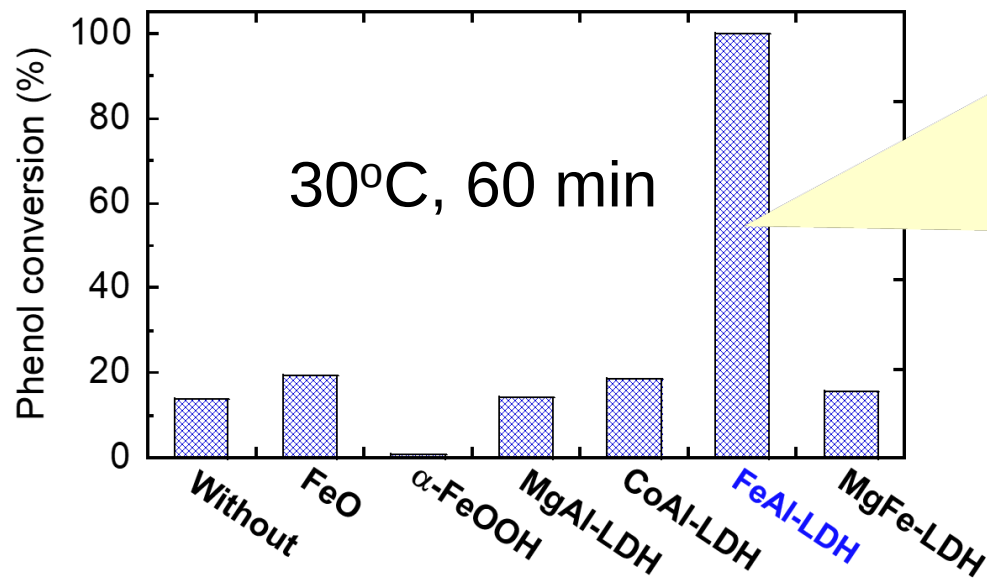


【FeAl-LDH- Cl^- (Fe:Al = 2:1) の調製】

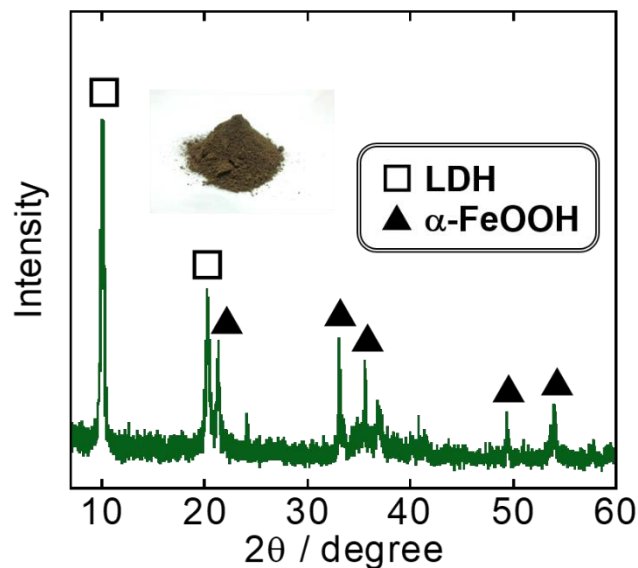


各種固体触媒 30 mg

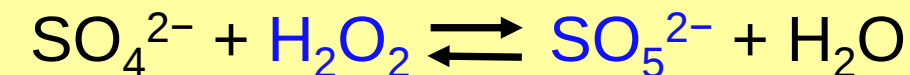
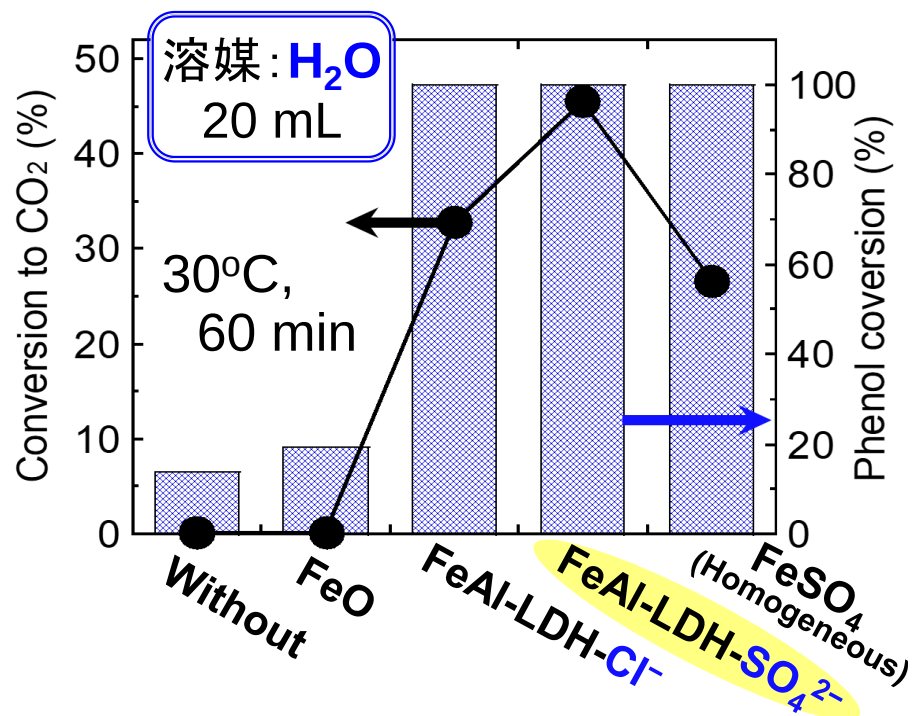
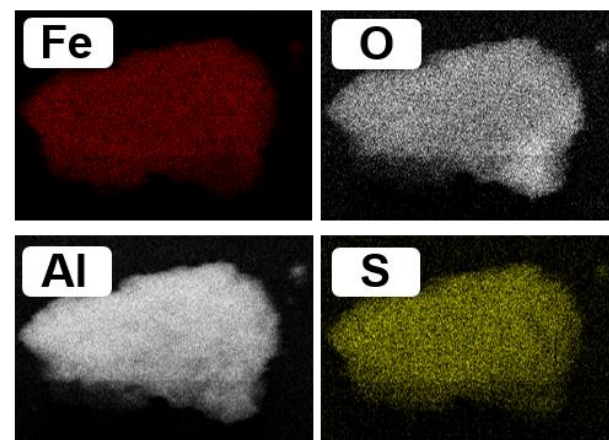
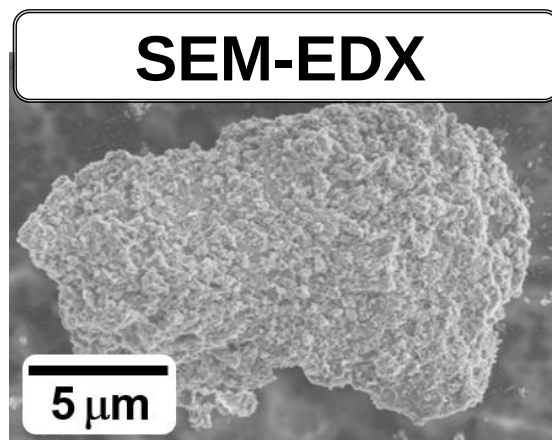
溶媒: H_2O or 600 mM Na salt aq. 20 mL



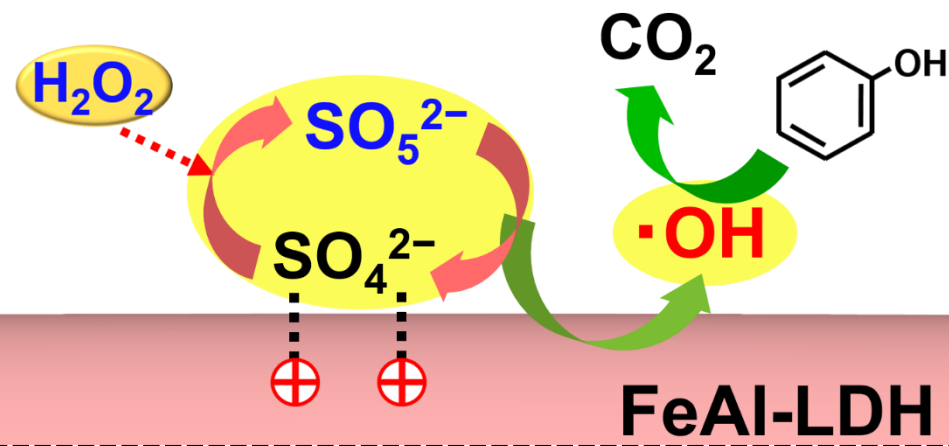
FeAl-LDH触媒のフェントン性能とアニオン補助効果 11

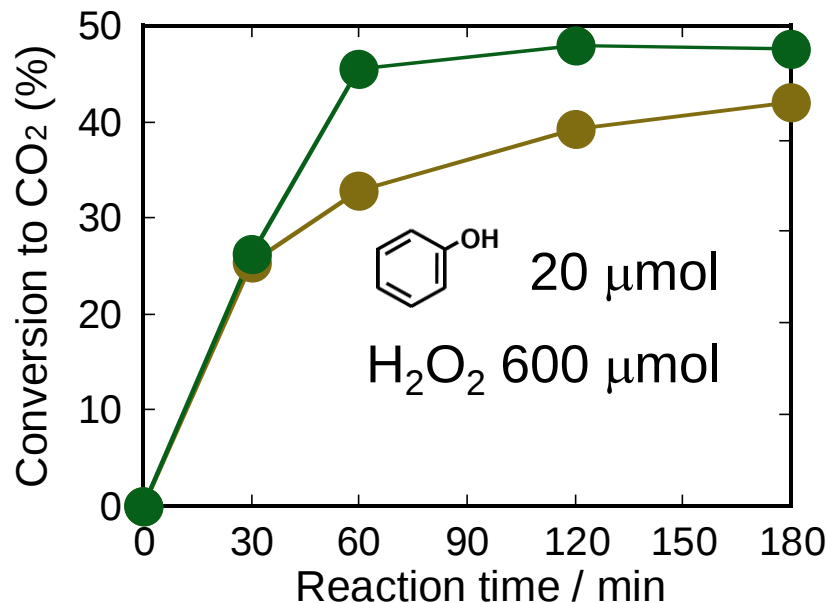


【FeAl-LDH- SO_4^{2-} ※ 水熱合成法 ※】



H. Jakob, *et al.*, Ullmann's Encyclo. Ind. Chem., 26, 293 (2012).





フェントン触媒性能の低下

■ 難分解性化合物の生成

(COOH)₂

Fe³⁺と錯体形成

⇒ Fenton 反応による

酸化分解が困難

■ Fe(III)からFe(II)への再生が困難

【従来のフェントン反応の問題点】

① 触媒の分離回収が困難 (均一系触媒: Fe³⁺/Fe²⁺)

② 鉄イオン安定化のため処理液は酸性 (pH ≤ 3)

③ フェントン効率はまだ低い

④ Fe³⁺ から Fe²⁺ への再生反応が起こりにくい



[2] 光自己再生機能 (Fe(III)からFe(II)への還元再生)の追跡¹³

FeAl-LDH自身の光触媒作用

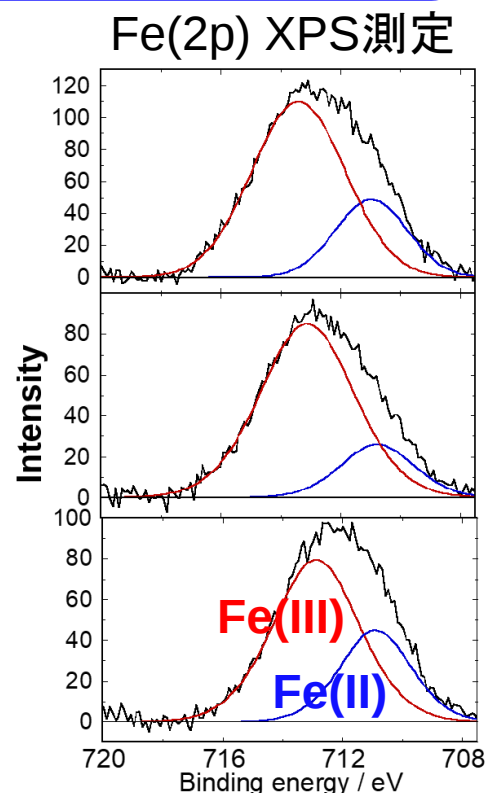
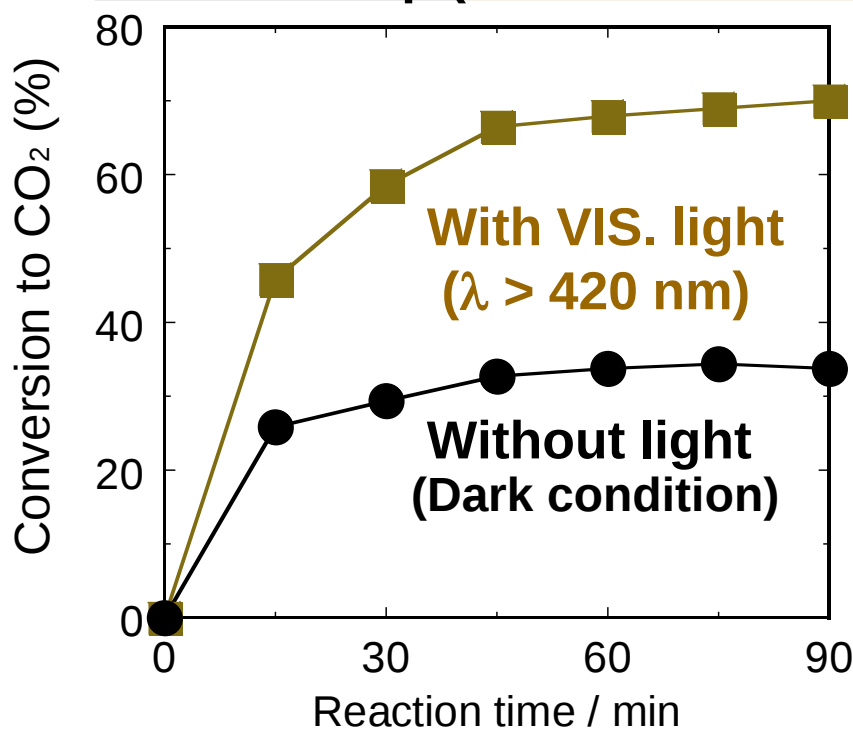
光誘起MMCTによる“光自己再生機能”

フェントン触媒性能比較

触媒: FeAl-LDH-Cl⁻ 30 mg モデル基質: c1ccccc1O 20 μmol
溶媒: H₂O 30 mL 酸化剤: H₂O₂ 600 μmol 温度: 30°C



光源: Xe lamp (VIS. : $\lambda > 420$ nm)



After reaction
($\lambda > 420$ nm)

$$\frac{\text{Fe(II)}}{\text{Fe(III)}} = 0.34$$

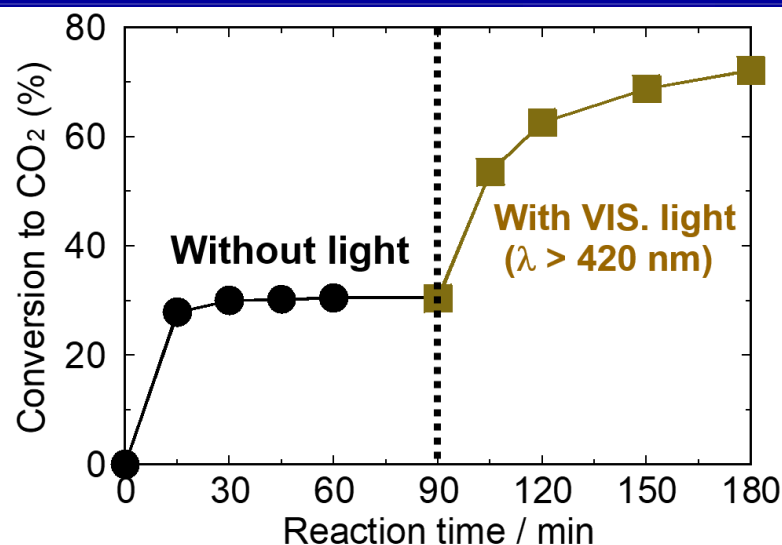
After reaction
(Without light)

$$\frac{\text{Fe(II)}}{\text{Fe(III)}} = 0.24$$

Fresh

$$\frac{\text{Fe(II)}}{\text{Fe(III)}} = 0.47$$

[2] 光自己再生機能 (Fe(III)からFe(II)への還元再生)の追跡¹⁴



触媒: FeAl-LDH-Cl⁻ 30 mg

溶媒: H₂O 30 mL

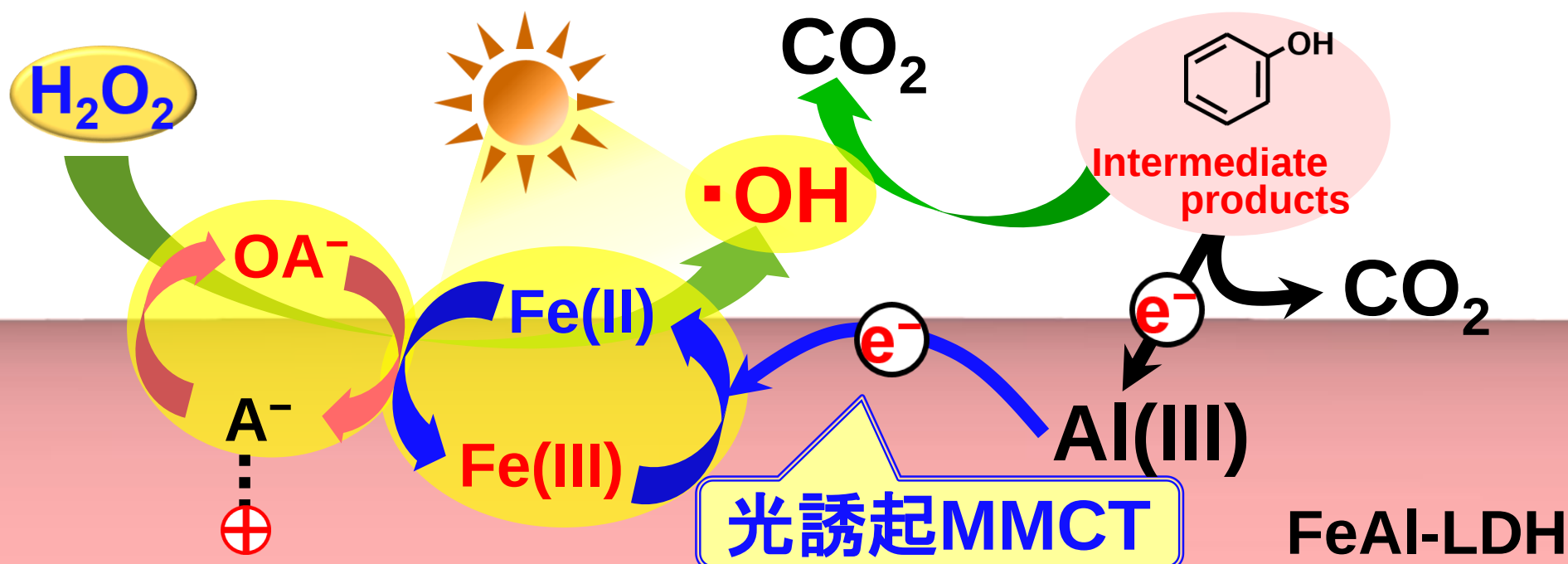
酸化剤: H₂O₂ 600 μ mol

光源: Xe lamp (可視光: $\lambda > 420$ nm)

● 暗所下での反応で生成した難分解性物質

⇒ FeAl-LDHの光触媒作用で分解可能

◇ 光触媒作用でFeAl-LDH上に生成する h⁺も寄与 (光電気化学測定から)



光誘起MMCT効果を活用したFeAl-LDH触媒の課題 15

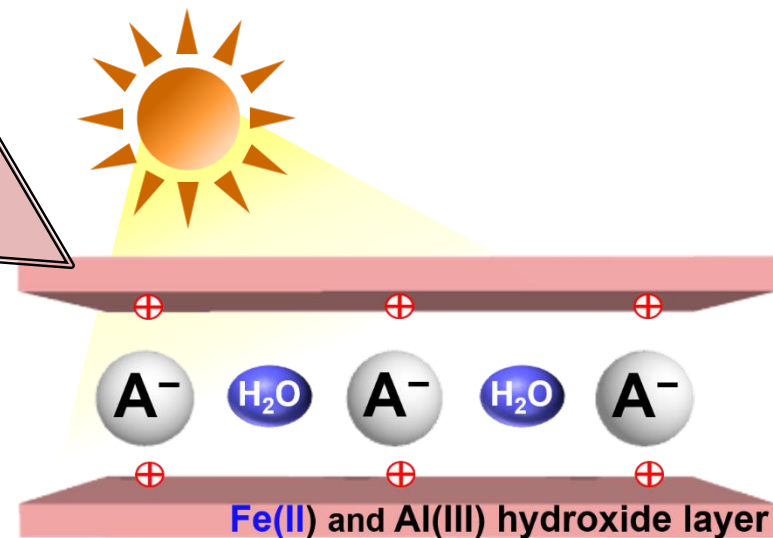
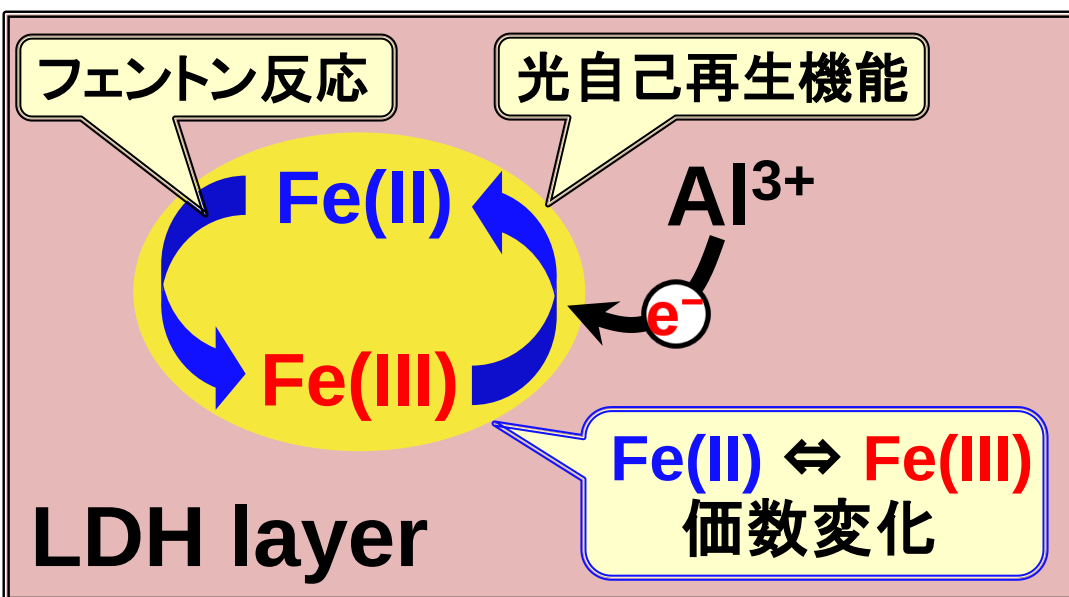
“フェントン反応” + “光自己再生機能”

鉄イオンの価数変化

LDH構造の崩壊 = 鉄イオンの溶出

⇒ $Fe(OH)_3$ スラッジ発生要因

	Fe(II)/Fe(III)	Elution of Fe ion (μmol)
Before	0.47	–
After reaction (Dark)	0.24	18.5
After reaction ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	0.34	<u>3.1</u>



【鉄イオンの溶出抑制】

Fe(III) → Fe(II)の還元再生効率の更なる向上が必須

鉄イオンの溶出抑制を目指して (H₂O₂添加量の影響) 16

【フェントン反応】



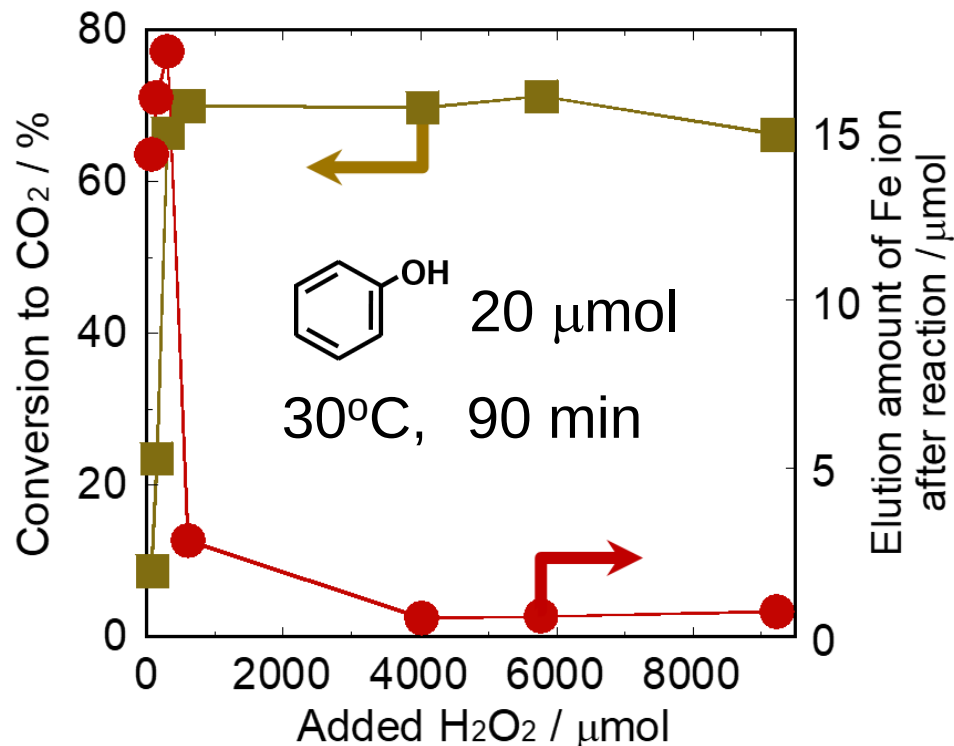
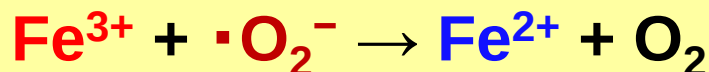
【Fe³⁺→Fe²⁺ の還元再生反応 ①】



再生反応 ① の促進

= 再生反応 ② の促進

【Fe³⁺→Fe²⁺ の還元再生反応 ②】



触媒: FeAl-LDH-Cl⁻ 30 mg

溶媒: H₂O 30 mL

酸化剤: H₂O₂ 75 ~ 9217 μmol

光源: Xe lamp (VIS.: λ > 420 nm)

半導体光触媒 (MO_x)

【酸化チタン : TiO_2 (P25)】

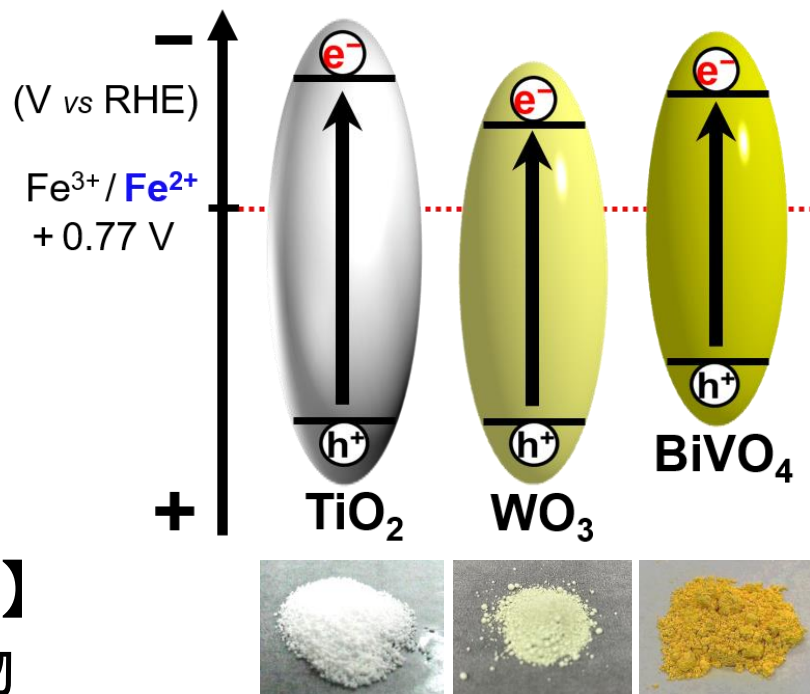
日本アエロジル(株)

【酸化タングステン : WO_3 】

(株)高純度化学株式会社

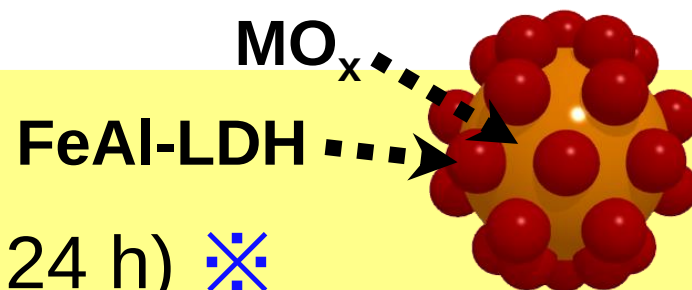
【バナジン酸ビスマス : BiVO_4 】

※ 析出沈殿法による合成物



FeAl-LDH- Cl^- 複合光触媒

※ 水熱合成法で調製 (120°C, 24 h) ※

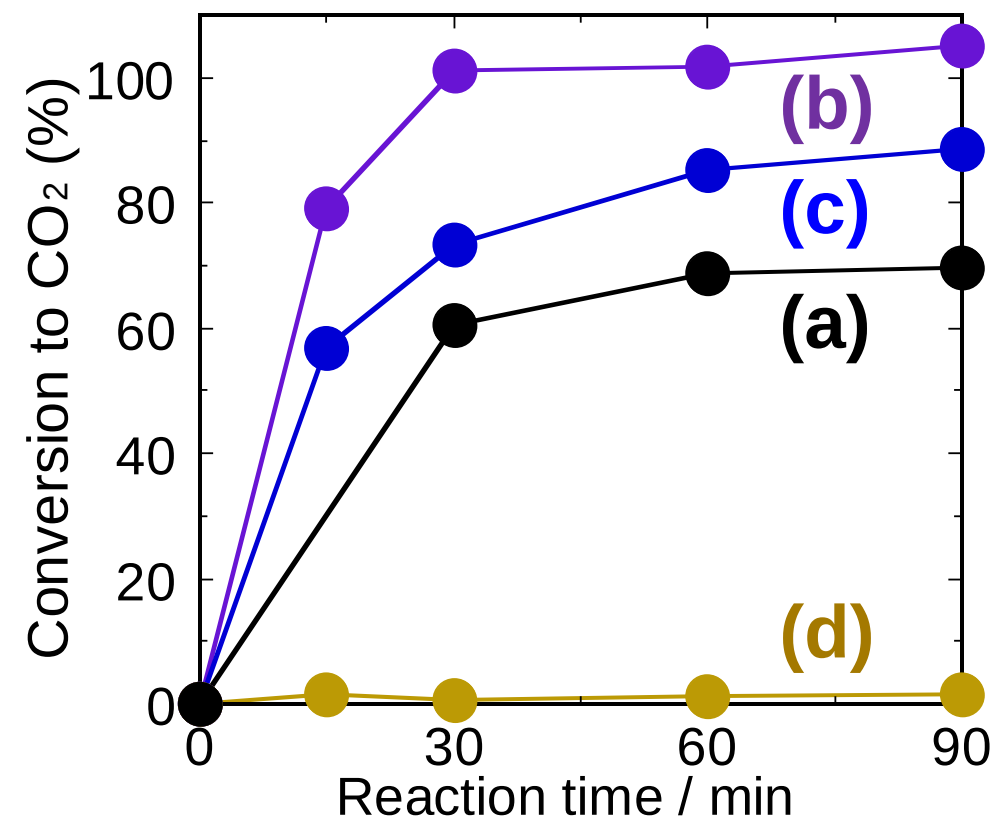


【 MO_x 500 mg】 【Fe(II) 10 mmol】 【Al(III) 5 mmol】

触媒: FeAl-LDH/MO_x 30 mg モデル基質: c1ccccc1O 20 μmol
 溶媒: H₂O 30 mL 酸化剤: H₂O₂ 4032 μmol 温度: 30°C



- (a) Bare FeAl-LDH under VIS. ($\lambda > 420$ nm)
 (b) FeAl-LDH/TiO₂ under UV-VIS. ($\lambda > 300$ nm)
 (c) FeAl-LDH/WO₃ under VIS. ($\lambda > 420$ nm)
 (d) FeAl-LDH/BiVO₄ under VIS. ($\lambda > 420$ nm)

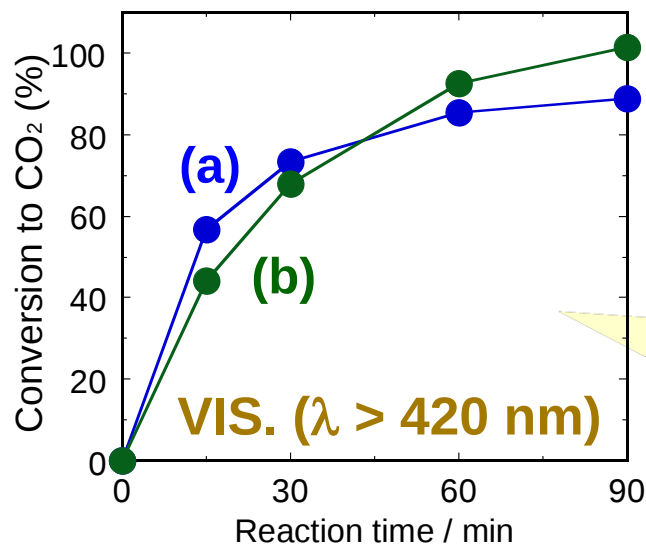


Elution of Fe ion (μmol)

(a) Bare FeAl-LDH	0.57
(b) FeAl-LDH/TiO ₂	0.38
(c) FeAl-LDH/WO ₃	0.47
(d) FeAl-LDH/BiVO ₄	0.23

Fe(II)/Fe(III)

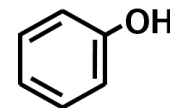
	FeAl-LDH / TiO ₂	FeAl-LDH / WO ₃
Before reaction	0.66	0.64
After reaction	0.83	0.92



触媒: FeAl-LDH/WO₃ 30 mg

溶媒: H₂O 30 mL 温度: 30°C

酸化剤: H₂O₂ 4032 μ mol



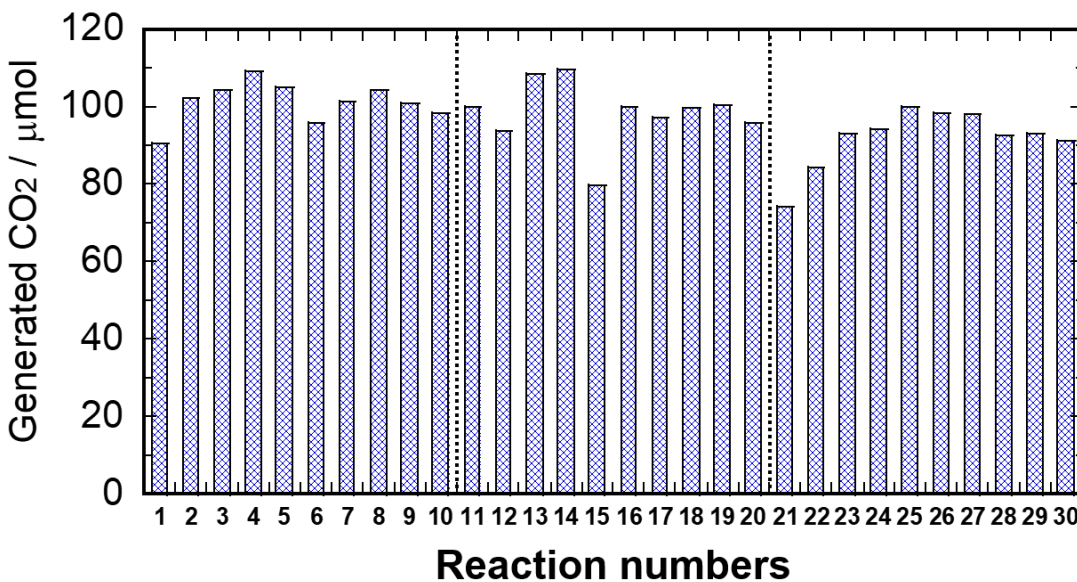
20 μ mol

<調製時の仕込み量>

(a) WO₃ 500 mg,

(b) WO₃ 250 mg,

Fe(II) 10 mmol, Al(III) 5 mmol



【バッチ式連続反応】

触媒: FeAl-LDH/TiO₂ 30 mg

溶媒: H₂O 30 mL 温度: 30°C

酸化剤: H₂O₂ 4044 μ mol

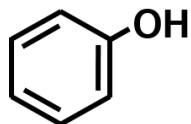
光源: Xe lamp

(UV-VIS. : $\lambda > 300$ nm)

【反応1回分の定義】 フェノールとH₂O₂の混合水溶液を添加後に60 min反応。反応後、懸濁液のArバブリングによりCO₂を脱気(※10, 20回目の反応後は、暗所下で約12 h静置)

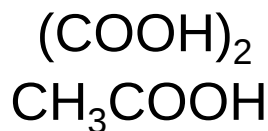
浸出水に含まれる化合物の内、
自然界および排水処理場での分解が困難な有機物質を選択

芳香族化合物



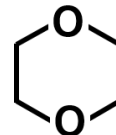
20 μmol

カルボン酸



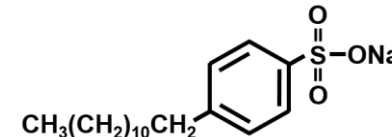
60 μmol

1,4-ジオキサン

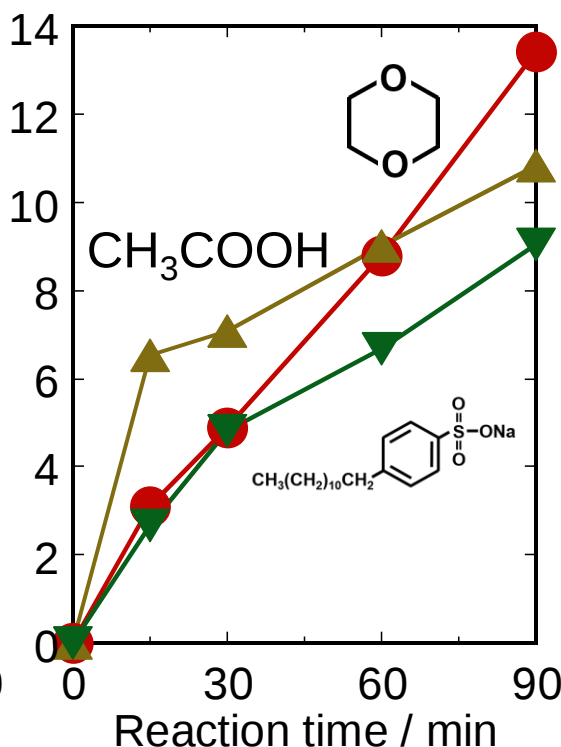
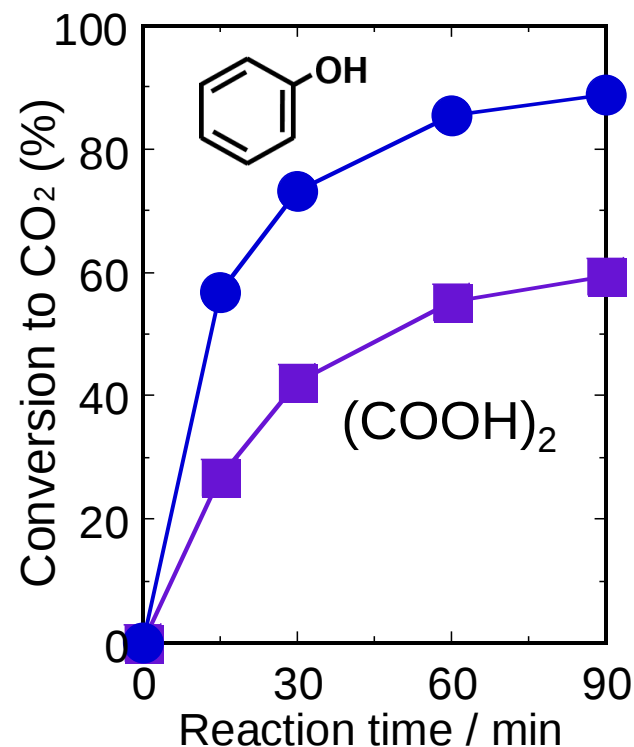


30 μmol

界面活性剤



7 μmol



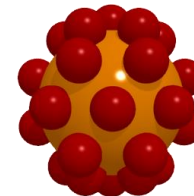
触媒: FeAl-LDH/ WO_3 30 mg
(WO_3 500 mg, Fe:Al=10:5 (mmol))

溶媒: H_2O 30 mL

酸化剤: H_2O_2 4032 μmol

温度: 30°C

光源: Xe lamp
(VIS.: $\lambda > 420 \text{ nm}$)



アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒

重点課題 ⑩

廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に資する研究・技術開発

- 廃棄物の適正処理 : 有機廃棄物を CO_2 まで完全酸化分解 (無害化)
- 処理施設の長寿命化・機能向上 : 不均一系触媒のためリサイクル利用可

	従来の均一系システム	本研究の最終的なシステム
酸性処理槽	必須	不要
中和槽	必須	不要
凝集沈殿槽	必須	不要
污泥除去処理	必須	リサイクル利用後のみ
光源	不要	必須
リサイクル性	×	◎

重点課題 ⑨

3Rを推進する技術・社会システムの構築

- Reduce : 産業廃棄物 (スラッジ) の発生を限りなく抑制可能
- Recycle, Reuse : 触媒のリサイクル利用が可能

【5-2. 環境政策への貢献 Vol. 2】

行政ニーズ (3-2)

ICT・AI技術の活用による産業廃棄物処理業における
リユース・リサイクルの促進・生産性向上等に資する技術開発に関する研究

本研究の最終的な事業化検討段階

ICT・AI技術によりH₂O₂自動補充等を検討

モニタリング

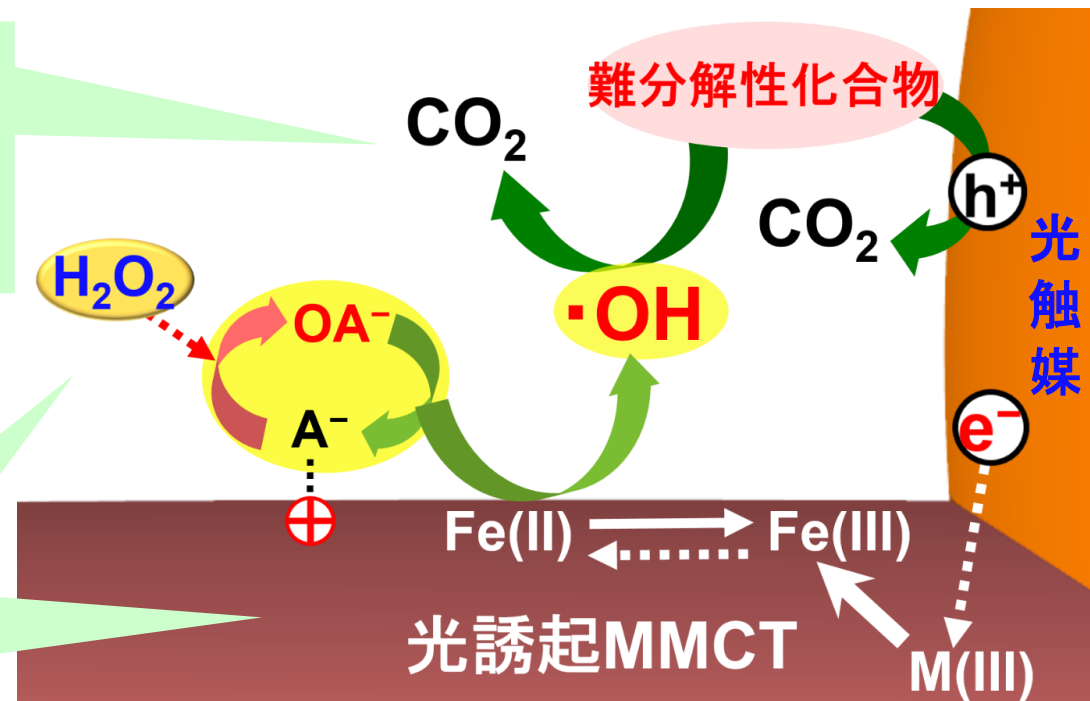
廃棄物の分解状態

有機性炭素の有無
CO₂までの分解率

モニタリング

触媒の活性度

H₂O₂残存量
Fe(II)/Fe(III) 等



A^- : アニオン種 OA^- : 酸化アニオン種

【6. 研究成果の発表状況】

● 主な査読付き論文 (2件)

- 1) **K. Fuku**, R. Takioka, K. Iwamura, M. Todoroki, K. Sayama and N. Ikenaga,
Appl. Catal. B: Environ., 272, 119003 (2020) [IF: 19.503]
- 2) **K. Fuku**, H. Kanai, M. Todoroki, N. Mishima, T. Akagi, T. Kamegawa and N. Ikenaga,
Chem. Asian J., 16, 14, pp. 1887-1892 (2021) [IF: 4.568]

● 知的財産権 (2件)

- 1) **福康二郎**、池永直樹、轟真誠、西内亨、市川康平：関西大学、日鉄環境株式会社
「有機物の分解方法」、特願2020-007692、令和2年1月21日
- 2) **福康二郎**、池永直樹、轟真誠、西内亨、市川康平：関西大学、日鉄環境株式会社
「不均一系フェントン反応触媒、不均一系フェントン反応触媒の製造方法、及び有機物の分解方法」、特願2020-007693、令和2年1月21日

● その他の発表状況

口頭発表(学会等)	11件
「国民との科学・技術対話」の実施	1件
本研究に関連する受賞	1件